

51

Int. Cl.:

B 01 j, 1/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 g, 1/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 332 748

Aktenzeichen: P 23 32 748.2

Anmeldetag: 27. Juni 1973

Offenlegungstag: 10. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 29. Juni 1972

33

Land: Niederlande

31

Aktenzeichen: 7208999

54

Bezeichnung: Verfahren zur Durchführung kontinuierlicher Reaktionen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij B. V.,
Den Haag (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. Frhr. von, Dr.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München

72

Als Erfinder benannt: Zuiderweg, Frederik Johannes; Verschuur, Eke;
Well, Rene Gerardus Aloysius van; Amsterdam

DT 2 332 748

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. E. v. PROHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (0811) 66 20 51
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTEKTPATENT MÜNCHEN

1A- 42 990

B e s c h r e i b u n g

2332748

zu der Patentanmeldung

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30, Den Haag, Niederlande

betreffend

Verfahren zur Durchführung kontinuierlicher Reaktionen.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, mit dessen Hilfe man beim langsamen Durchsatz einer viskosen Masse durch einen rohrförmigen Reaktor eine gleichmäßige Verteilung der Verbleibzeit erreichen kann.

Kontinuierlich verlaufende Reaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen, werden häufig in rohrförmigen Reaktoren durchgeführt, wobei dann ein langsamer Durchsatz von viskosen Massen durch die Reaktorrohre stattfindet. Während des Durchsatzes kann die Viskosität der viskosen Masse aufgrund der stattfindenden Reaktion ansteigen.

In den meisten Fällen ist es von Bedeutung, daß die Verbleibzeit für alle Anteile der durch den Reaktor zu transportierenden Masse ungefähr gleich ist, um zu verhindern, daß die Reaktion in gewissen Teilen der zu transportierenden viskosen Masse weiter fortschreitet als in anderen Teilen, so daß man

dann unter Umständen ein inhomogenes Endprodukt erhält.

Wird eine viskose Masse durch ein Reaktorrohr ohne spezielle Vorsichtsmaßregeln hindurchgeführt, so ist die Verbleibzeit der verschiedenen Teile der Masse fast zwangsläufig sehr verschieden, da die Durchsatzgeschwindigkeit in der Nähe der Wand des Reaktorrohres wesentlich geringer ist als in den zentraleren Teilen des Reaktors.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet den langsamen Durchsatz einer viskosen Masse durch ein Reaktorrohr unter gleichmäßiger Verteilung der Verbleibzeiten, d.h. mit anderen Worten unter besserer Annäherung an einen idealen Durchfluß der Füllung. Als Resultat erhält man eine im allgemeinen homogene Reaktion.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Durchführung einer kontinuierlichen Reaktion unter Durchsatz einer viskosen Masse durch einen rohrförmigen Reaktor ist dadurch gekennzeichnet, daß man während des Durchsatzes der viskosen Masse durch das Reaktorrohr zwischen der Reaktorwand und der viskosen Masse eine Schicht aus einer Flüssigkeit aufrechterhält, welche eine niedrigere Viskosität hat als die viskose Masse. Das Verfahren ist besonders geeignet zur Durchführung von Polymerisationen.

Die Geschwindigkeit, mit der die viskose Masse durch das Reaktorrohr hindurchgeführt wird, hängt im allgemeinen ab von der Zeit, die für die im Reaktor stattfindende Reaktion benötigt wird und vom beabsichtigten Umsetzungsgrad. Bei einer Polymerisationsreaktion wählt man beispielsweise die Durchsatzgeschwindigkeit so, daß eine Monomerumsetzung erreicht wird, bei der ein Polymer mit den gewünschten Eigen-

schaften gebildet wird. Diese Art des Durchsatzes unterscheidet sich daher vom Durchsatz nicht reagierender Flüssigkeiten, wie z.B. von Ölen durch Rohrleitungen. Im letzteren Fall ist es wichtig, die Durchsatzgeschwindigkeit möglichst hoch zu halten, um den Durchsatz zu steigern. Beim Transport von Ölen führt dies gewöhnlich zu einem turbulenten Durchfluß, während es beim erfindungsgemäßen Durchsatz von viskosen Massen wünschenswert erscheint, jede Turbulenz zu vermeiden.

Die Lineargeschwindigkeit der viskosen Masse in Längsrichtung des Reaktors beträgt, allgemein gesprochen, weniger als 50 cm/sek und liegt gewöhnlich unter 5 cm/sek; in gewissen Fällen kann die Geschwindigkeit in der Größenordnung von Zehntel Zentimeter je Sekunde liegen.

Obgleich beim erfindungsgemäßen Verfahren die Dimensionen des Reaktors grundsätzlich keine Rolle spielen, wird man im allgemeinen Reaktoren einer Mindestlänge und eines annehmbaren Durchmessers verwenden, die sich zum Einbau in ein entsprechendes Werk eignen, so daß die Reaktion nach Wunsch fortschreiten kann, ohne daß die Durchsatzgeschwindigkeit zu niedrig oder zu hoch sein muß und ohne daß andere Probleme auftauchen, z.B. im Zusammenhang mit dem Wärmeaustausch. Die Länge des rohrförmigen Reaktors liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,5 und 100 m, insbesondere zwischen 1 und 25 m. Als Durchmesser sind 0,1 bis 1 m zweckmäßig. Selbstverständlich muß der Querschnitt des Rohres nicht unbedingt kreisförmig sein, sondern man kann auch Rohre mit elliptischem Querschnitt verwenden. Außerdem muß die Oberfläche des Rohrquerschnittes senkrecht zur Durchflußrichtung nicht konstant sein.

Wie die oben als bevorzugt erwähnten Werte für die Länge und den Durchmesser zeigen, sind Reaktorrohre, bei denen das Verhältnis von Länge zu Durchmesser zwischen 250 und 5 liegt,

besonders geeignet.

Die Viskosität der zähflüssigen Masse bei der im Reaktor herrschenden Temperatur ist im allgemeinen ziemlich hoch, z.B. aufgrund einer Polymerisation. Außerdem muß die Viskosität, damit man einen optimalen Durchfluß der Füllung erreicht, sich wesentlich unterscheiden von der Viskosität der Flüssigkeit, die zwischen der Wand des Reaktorrohres und der zähflüssigen Masse anwesend ist. Die viskose Masse kann ganz oder teilweise feste Bestandteile enthalten, die entweder von vornherein anwesend waren oder in dem Reaktorrohr bei der Reaktion gebildet wurden und durch den flüssigen Anteil der viskosen Masse mitgeführt werden.

Die Reynoldzahl für den Durchfluß der viskosen Masse liegt vorzugsweise bei höchstens 2 000.

Bei einer bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens wird eine viskose Masse durchgeführt, die ein Polymerisationsgemisch, insbesondere ein ein Elastomer, Polystyrol und Styrol enthaltendes Polymerisationsgemisch darstellt. Während des allmählichen Durchsatzes dieses Gemisches wird das Styrol polymerisiert, was dazu führt, daß die Viskosität der zähflüssigen Masse ansteigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit besonderem Vorteil angewandt werden bei der Herstellung von zäh gemachtem (eine hohe Stoß- und Schlagfestigkeit aufweisenden) Polystyrol, wie es beispielsweise beschrieben ist in der eigenen niederländischen Patentanmeldung 6810 456. Bei diesem Verfahren wird Styrol in Anwesenheit eines Elastomers in mehreren Reaktionsräumen polymerisiert, von denen der letzte ein Reaktorrohr ist. Das Polymerisationsgemisch tritt erst in diesen Reaktor ein,

nachdem schon 75 bis 85 % des ursprünglich anwesenden Styrols umgewandelt sind. In dem Reaktorrohr wird dann das Styrol weiter polymerisiert, bis zum Schluß eine Umwandlung von mehr als ungefähr 94 % erreicht ist. Wenn im letzten Reaktorrohr das erfindungsgemäße Verfahren nicht angewendet wird, hat das Polymerisationsgemisch in diesem Reaktor nicht eine gleichmäßig verteilte Verbleibzeit, was zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften des Endproduktes führt.

Die Flüssigkeit, die eine niedrigere Viskosität aufweist als die oben als viskos oder zähflüssig bezeichnete Masse wird im folgenden der Einfachheit halber als niedrig viskose Flüssigkeit bezeichnet und ist vorzugsweise mit der viskosen Masse nicht vermischbar, jedoch können auch Flüssigkeiten verwendet werden, die teilweise oder ganz mit der letzteren Masse mischbar sind. Selbstverständlich darf das Vermischen unter den in dem rohrförmigen Reaktor herrschenden Bedingungen nur langsam verlaufen, da sonst die Gefahr besteht, daß die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit von der Masse aufgesaugt wird und diese mit der Rohrwand in Berührung kommt. Ein Beispiel für eine Flüssigkeit mit niedrigerer Viskosität als das Polymergemisch, die sich zur Polymerisation eines zäh gemachten Polystyrols, wie oben beschrieben, eignet, ist eine Lösung von Polystyrol in einer aromatischen Flüssigkeit, z.B. Toluol.

Wie bemerkt, muß also ein vorzugsweise beträchtlicher Unterschied sein zwischen den Viskositäten der zähflüssigen Masse und der niedrig viskosen Flüssigkeit. Allgemein ist ein Verhältnis zwischen diesen Viskositäten von mindestens 10 bevorzugt. Um möglichst nahe an einen idealen Durchfluß hinzukommen, kann dieses Verhältnis niedriger gewählt werden, wenn die Dicke der Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit größer ist.

Um die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit zwischen der Rohrwand und der zähflüssigen Masse aufzubauen, wird die niedrig viskose Flüssigkeit über eine ringförmige Öffnung am Anfang des Reaktors eingeführt, während die zähflüssige Masse durch eine zentrale Öffnung aufgegeben wird.

Während des gesamten langsamen Fortschreitens der zähflüssigen Masse durch das Reaktorrohr muß zwischen der Reaktorwand und der Masse praktisch eine Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit aufrechterhalten werden. Selbstverständlich können an gewissen Stellen kleine Perioden bestehen, wo die zähflüssige Masse während des Durchganges mit der Rohrwand in Kontakt kommt (und wo die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit daher örtlich oder zeitlich abwesend ist), was beispielsweise durch gewisse Fehler beim Betrieb der Vorrichtung vorkommen kann.

Allgemein gesprochen ist es wichtig, daß die Dicke der Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit mindestens 0,05 % des Durchmessers der viskosen Masse beträgt, wobei Schichtdicken von 0,1 bis 1 % des Durchmessers besonders geeignet sind.

Das Reaktorrohr kann horizontal, vertikal oder in beliebiger anderen Richtung angeordnet sein und es können auch verschiedene Teile des Rohres in verschiedenen Richtungen liegen, die nicht oder nicht alle horizontal oder vertikal sein müssen. Wenn im folgenden von horizontal oder vertikal angeordneten Reaktoren die Rede ist, ist damit gemeint, daß mindestens ein Teil dieser Reaktoren horizontal oder vertikal angeordnet ist.

Ohne Rücksicht auf die Richtung des Reaktorrohres kann die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit aufrechterhalten

werden, indem man eine niedrig viskose Flüssigkeit wählt, welche die gleiche oder praktisch die gleiche spezifische Dichte wie die viskose Masse hat. In vielen Fällen läßt sich jedoch eine geeignete niedrig viskose Flüssigkeit mit der gleichen Dichte wie die viskose Masse nicht finden. Außerdem kann sich die Dichte bzw. das spezifische Gewicht der viskosen Masse beim Durchgang durch das Rohr mit fortschreitender Reaktion ändern, so daß sich ein Dichteunterschied zu der niedrig viskosen Flüssigkeit ergibt, obwohl diese zu Anfang das gewünschte spezifische Gewicht aufwies.

Wenn der Reaktor vertikal angeordnet ist, kann man gewöhnlich eine Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit zwischen der Reaktorwand und der zähflüssigen Masse dadurch aufrechterhalten, daß man die niedrig viskose Flüssigkeit, deren Dichte sich nicht allzusehr von derjenigen der viskosen Masse unterscheidet, entlang der Rohrwand in einer solchen Menge fließen läßt, daß die Dicke der gebildeten Schicht dazu ausreicht, daß die Flüssigkeit bis zum Ausgang des Reaktors anwesend ist. Gegebenenfalls kann man das spezifische Gewicht der zähflüssigen Masse dadurch verringern, daß man ihr eine fließfähige Substanz von niedrigem spezifischem Gewicht zufügt, z.B. ein Gas, das gegenüber der Reaktion und deren Produkte inert ist. Besteht eine besonders große Dichtedifferenz zwischen der viskosen Masse und der niedrig viskosen Flüssigkeit (wenn die letztere praktisch unveränderlich das niedrigere spezifische Gewicht hat), so läßt man die viskose Masse von unten nach oben und die niedrig viskose Flüssigkeit ebenfalls von unten nach oben durch den Reaktor fließen, wobei man jedoch für die Flüssigkeit eine höhere Lineargeschwindigkeit wählt als für die zähflüssige Masse. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß man von dem oberen Teil des Reaktorrohrs niedrig viskose Flüssigkeit abzieht und diese von unten wieder mit einer höheren

Lineargeschwindigkeit zupumpt als diejenige, bei welcher die viskose Masse durch das Rohr gefördert wird.

Wenn das Reaktorrohr horizontal angeordnet ist, so kann die viskose Masse unter Umständen die niedrig viskose Flüssigkeit von der Reaktorwand beim Durchgang durch den Reaktor abdrängen, da zwischen der Dichte der Masse und der Flüssigkeit in den meisten Fällen eine größere Differenz besteht; die viskose Masse kommt dann, falls keine Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, mit der Rohrwand in Kontakt. Da die Masse im allgemeinen ein höheres spezifisches Gewicht hat als die niedrig viskose Flüssigkeit, sinkt sie im Reaktor zu Boden und dies würde eine Störung für die gleichmäßige Verbleibzeit bedeuten, wenn die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit zu dünn werden oder die viskose Masse die Wand erreichen würde.

Um ein Verdrängen der Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit in einem horizontal angeordneten Reaktor aus dem Zwischenraum zwischen Wand und viskoser Masse zu verhindern, kann man verschiedene Maßnahmen ergreifen.

Die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit läßt sich z.B. zweckmäßigerweise dadurch aufrechterhalten, daß man dafür sorgt, daß mindestens eine der Trennflächen zwischen Reaktorwand und niedrig viskoser Flüssigkeit oder zwischen niedrig viskoser Flüssigkeit und viskoser Masse wellenförmig ausgestaltet ist. Der Reaktor kann so ausgestaltet sein, daß der Querschnitt des Rohres in Längsrichtung periodisch weiter und enger wird. Ein auf diese Weise aufgebauter Reaktor ist nicht sehr attraktiv, da er nicht flexibel ist und eignet sich daher im wesentlichen nur für den Transport von wenigen viskosen Massen, da die notwendige Länge für jede Welle vom spezifischen Gewicht, der Viskosität und der Transportgeschwindig-

keit der viskosen Masse und der niedrig viskosen Flüssigkeit abhängt. Eine größere Flexibilität hinsichtlich der Art der durchzuleitenden viskosen Masse und der niedrig viskosen Flüssigkeit kann man dadurch erhalten, daß man die Trennfläche zwischen viskoser Masse und niedrig viskoser Flüssigkeit wellenförmig gestaltet, was sich ohne weiteres dadurch erreichen läßt, daß man den Zufluß von niedrig viskoser Flüssigkeit zum Reaktor periodisch fluktuieren läßt, d.h. daß man nach einer gewissen Zeit die Menge an je Zeiteinheit zugeführter niedrig viskoser Flüssigkeit vorübergehend steigert. Auf diese Weise erreicht man im Reaktor eine Flüssigkeitsschicht, die ein Wellenmuster zeigt und es hat sich in der Praxis gezeigt, daß durch dieses Vorgehen eine kontinuierliche Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit aufrechterhalten werden kann. Gegebenenfalls kann man an Modellversuchen feststellen, welche Fluktuierungsperioden geeignet sind, um zu verhindern, daß die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit allzu dünn wird. Im allgemeinen werden diese Perioden länger als 1 Sekunde sein und bei dem oben erwähnten Verfahren zur Herstellung von zäh gemachtem Styrol können Perioden von 10 Sekunden oder einem Vielfachen davon angewandt werden.

Man kann eine wellenförmige Trennfläche zwischen viskoser Masse und niedrig viskoser Flüssigkeit auch dadurch aufrechterhalten, daß man an einer oder mehreren Stellen des Reaktorrohres, wo die niedrig viskose Flüssigkeit durch die viskose Masse aufgrund ihrer verschiedenen Dichte abgedrängt werden würde, niedrig viskose Flüssigkeit in das Reaktorrohr einführt. Der Ausdruck "Verdrängt werden" bedeutet hier nicht nur das vollkommene Abdrängen der niedrig viskosen Flüssigkeit aus dem Zwischenraum zwischen viskoser Masse und Reaktorwand, sondern auch den Zustand, bei dem die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit so dünn geworden ist, daß die gewünschte Durchsatz-

geschwindigkeit nicht mehr erreicht wird. Wenn das spezifische Gewicht der viskosen Masse höher ist als dasjenige der niedrig viskosen Flüssigkeit, wird die letztere von unten in den Reaktor eingeführt. An Stellen, wo die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit dann zu dünn werden könnte, führt man dann ebenfalls Flüssigkeit zu usw. über die ganze Länge des Reaktors. Zu diesem Zweck werden gegebenenfalls an den entsprechenden Stellen Einrichtungen (z.B. Pumpen) vorgesehen, mit denen die niedrig viskose Flüssigkeit von der einen Seite des Reaktors zur Gegenseite gefördert werden kann.

Man kann in einem horizontal angeordneten Reaktor auch die Schicht aus niedrig viskoser Flüssigkeit dadurch aufrechterhalten, daß man ihr oder der viskosen Masse senkrecht zu der Längsachse des Reaktorrohrs eine Geschwindigkeitskomponente erteilt.

Dies kann so durchgeführt werden, daß man den ganzen Reaktor um seine Längsachse rotieren läßt, jedoch gibt man vorzugsweise der viskosen Masse eine rotierende Bewegung. Zu diesem Zweck ordnet man zweckmäßigerweise ganz zentral oder im wesentlichen zentral in dem Reaktorrohr eine Stange an und verleiht dieser eine Rotationsbewegung, die durch die Stange auf die viskose Masse übertragen wird.

Man kann auch der niedrig viskosen Flüssigkeit eine Bewegung senkrecht zu der Längsachse des Rohres erteilen, indem man an der Innenseite des Rohres ein spiralförmig ansteigendes Element vorsieht, so daß die niedrig viskose Flüssigkeit an der Rohrwand in einer Richtung entlang getrieben wird, die nicht mit der Längsachse des Rohres übereinstimmt.

Die Erfindung umfaßt auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Form eines rohrförmigen

Reaktors, der ausgestattet ist mit Einrichtungen zum Durchsatz einer viskosen Reaktionsmasse und Einrichtungen zur Aufrechterhaltung einer Schicht aus einer Flüssigkeit mit niedrigerer Viskosität als die viskose Masse zwischen der Reaktorwand und der viskosen Masse.

Die Erfindung umfaßt ferner eine Vorrichtung in Form eines rohrförmigen Reaktors, bei dem an einer oder mehreren Stellen entlang seiner Wand Pumpeinrichtungen vorgesehen sind, welche von einer Seite des Rohres Flüssigkeit abziehen und diese der Gegenseite des Rohres zuführen können. Ferner umfaßt die Erfindung eine Vorrichtung in Form eines rohrförmigen Reaktors, in dem zentral oder im wesentlichen zentral eine Stange angeordnet ist, die in Rotation versetzt werden kann. Außerdem umfaßt die Erfindung eine Vorrichtung in Form eines rohrförmigen Reaktors, bei dem der Rohrquerschnitt in Längsrichtung periodisch weiter und wieder enger wird. Schließlich umfaßt die Erfindung einen rohrförmigen Reaktor, in dem ein spiralförmig ansteigendes Element an der Innenseite des Rohres angeordnet ist.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Bei diesem Modellversuch wird demonstriert, daß in einem horizontal angeordneten Rohr ein innerer ringförmiger Durchfluß einer Flüssigkeit von höherer Viskosität in einem ringförmigen Film aus einer Flüssigkeit mit niedrigerer Viskosität bewirkt werden kann, wobei der ringförmige Film aus niedrig viskoser Flüssigkeit dadurch aufrechterhalten wird, daß zwischen der Kernflüssigkeit und der Filmflüssigkeit eine wellenförmige Trennfläche vorgesehen ist.

Ein Gemisch aus Glukose und Wasser mit 75 Gew.-% Glukose, das eine Dichte von 1380 kg/m^3 und eine dynamische Viskosität von 2 NS/m^2 hat, wird aus einem Vorratsgefäß durch hydrostatische Druckdifferenz über eine Verengung, ein Ventil zur Steuerung eines pulsierenden Durchflusses und eine ringförmige Eintrittsöffnung in ein horizontal angeordnetes Rohr mit einem Innendurchmesser von $0,0254 \text{ m}$ geleitet. Dieses im folgenden als Filmflüssigkeit bezeichnete Gemisch aus Glukose und Wasser füllt die gesamte Länge eines 1 m langen Rohres, da die das Rohr durchfließende Flüssigkeit veranlaßt wird, das Rohr über eine kurze Biegung zu verlassen, deren Mündung etwas höher als die obere Seite des horizontalen Rohres liegt.

Die Durchflußgeschwindigkeit der Filmflüssigkeit wird zu $0,0735 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sek}$ eingestellt und die Zufuhr wird asymmetrisch pulsiert mit einer Frequenz von $1/25 \text{ sek}^{-1}$, wozu ein elektro-pneumatisch betriebenes Ventil zur Steuerung des Durchflusses dient.

Ein hoch viskoser Glukosesirup mit einem Gehalt an 83 Gew.-% Glukose, einer Dichte von 1430 kg/m^3 und einer dynamischen Viskosität von 100 NS/m^2 wird dann durch hydrostatische Druckdifferenz aus einem Vorratsgefäß über eine Verengung und das zentrale Durchflußrohr der Einlaßöffnung konzentrisch in das Rohr eingeführt, das schon ganz mit der Filmflüssigkeit gefüllt ist.

Die Durchflußgeschwindigkeit des hoch viskosen Glukosesirups, der im folgenden als Kernflüssigkeit bezeichnet wird, wird so eingestellt, daß das Verhältnis zwischen der Durchflußgeschwindigkeit der Kernflüssigkeit und der Durchflußgeschwindigkeit des flüssigen Filmes gleich 5 ist. Wenn die Kernflüssigkeit stets konzentrisch in einem ringförmigen Film

aus Filmflüssigkeit fließen würde, würde ein Fließgeschwindigkeitsverhältnis von 5 bei der gewählten Fließgeschwindigkeit des Filmes bedeuten, daß die mittlere Fließgeschwindigkeit der Kernflüssigkeit über den Rohrquerschnitt gleich 10^{-3} m/sek wäre und daß die Filmdicke an allen Stellen der Rohrwand gleich 2×10^{-3} m wäre. Im Moment, wenn die erste Kernflüssigkeit das zentrale Einleitungsrohr der Einflußöffnung verläßt, bildet sich jedoch eine Zunge aus Kernflüssigkeit als Resultat der Dichtedifferenz von 50 kg/m^3 , die zwischen der schwereren Kernflüssigkeit und der leichteren Filmflüssigkeit existiert. Das Rohr füllt sich allmählich mit mehr Kernflüssigkeit, die durch einen ringförmigen Film aus Filmflüssigkeit umhüllt bleibt, bis stationäre Verhältnisse erreicht sind.

Unter stationären Bedingungen existiert ein stabiler, exzentrischer ringförmiger Durchfluß eines Zylinders aus Kernflüssigkeit, umgeben von einem ringförmigen Film aus Filmflüssigkeit, der im Umfang nicht gleich dick, sondern im unteren Teil des Rohres dünner und im oberen Teil des Rohres dicker ist als im Fall eines konzentrischen Durchflusses.

Die Auswirkung ist, daß die Filmflüssigkeit, die weniger viskos ist, entlang der gesamten Wand erhalten bleibt, so daß hoch viskose Kernflüssigkeit weiterhin an der mit Schmierung versehenen Wand entlang fließt, wobei jeder Teil der Kernflüssigkeit praktisch die gleiche lineare Transportgeschwindigkeit hat, so daß die Verbleibzeit gleichmäßig verteilt ist.

Führt man den gleichen Versuch durch, ohne die Zufuhr von Filmflüssigkeit auf die oben dargestellte Weise pulsierend zu gestalten, so setzt sich die schwerere Kernflüssigkeit, die konzentrisch eingeführt wird, rasch ab und berührt die Wand

schon nach etwa 20 cm. Die Schmierwirkung des Films aus niedrig viskoser Flüssigkeit geht verloren und es treten große Unterschiede in der Transportgeschwindigkeit zwischen verschiedenen Teilen der Kernflüssigkeit auf, was zu großen Unterschieden in der Verbleibzeit führt.

Beispiel 2

Durch diesen Modellversuch wird demonstriert, daß man in einem senkrecht angeordneten Rohr einen konzentrischen ringförmigen Durchfluß einer Flüssigkeit mit höherer Viskosität in einem ringförmigen Film aus einer Flüssigkeit mit niedrigerer Viskosität bewirken kann und daß der Durchfluß der Kernflüssigkeit weitgehend dem idealen Durchfluß angenähert werden kann.

Ein Gemisch aus Glukose und Wasser (75 Gew.-% Glukose) mit einer Dichte von 1380 kg/m^3 und einer dynamischen Viskosität von 2 NS/m^2 wird aus einem Vorratsgefäß durch hydrostatische Druckdifferenz über eine Verengung und den ringförmigen Raum des Einlasses in den unteren Teil eines vertikal angeordneten Rohres mit einem Innendurchmesser von $0,0254 \text{ m}$ und einer Länge von $0,6 \text{ m}$ geschickt. Die Durchflußgeschwindigkeit für die Filmflüssigkeit wird auf $0,0735 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{sek}$ eingestellt.

Nun wird aus einem anderen Vorratsgefäß ein hoch viskoser Glukosesirup (83 Gew.-% Glukose) mit einer Dichte von 1430 kg/m^3 und einer dynamischen Viskosität von 100 NS/m^2 mit Hilfe einer hydrostatischen Druckdifferenz über eine Verengung und das zentrale Einleitungsrohr der Zuleitung konzentrisch in den unteren Teil des Rohres, das vollkommen mit Filmflüssigkeit gefüllt ist, eingeleitet.

Die Durchflußgeschwindigkeit des hoch viskosen Glukosesirups, der im folgenden als Kernflüssigkeit bezeichnet wird, wird so eingestellt, daß das Verhältnis zwischen der Durchflußgeschwindigkeit für die Kernflüssigkeit und derjenigen für die Filmflüssigkeit gleich 5 ist. Nach einer Anfangsperiode, in der das Rohr sich allmählich mit Kernflüssigkeit, die durch einen ringförmigen Film aus Filmflüssigkeit umhüllt ist, füllt, werden stationäre Verhältnisse erreicht. Unter stationären Bedingungen ist der Durchfluß der konzentrisch ringförmig umhüllten Kernflüssigkeit über die ganze Länge des Rohres bei einer mittleren Durchflußgeschwindigkeit über den Rohrquerschnitt von 10^{-3} m/sek und einer Filmdicke von 2×10^{-3} m, die ringsum und in Längsrichtung des Rohres gleich bleibt, stabil.

Messungen an dem Geschwindigkeitsprofil für die Kernflüssigkeit zeigen, daß der Durchfluß der Kernflüssigkeit dem Idealwert sehr nahe kommt.

Aus der Tabelle gehen zum Vergleich die Differenzen zwischen der reduzierten Höchst- und Mindestgeschwindigkeit Δv^* in der Kernflüssigkeit bei optimalem Durchfluß, beim Durchfluß von konzentrisch ringförmig umhüllter Kernflüssigkeit unter den gegebenen Bedingungen und beim Durchfluß der Kernflüssigkeit allein, d.h. ohne die sie ringförmig umhüllende Filmflüssigkeit, hervor. Unter dem Ausdruck "reduzierte Geschwindigkeit" ist die beobachtete Geschwindigkeit, geteilt durch die mittlere Geschwindigkeit, zu verstehen. Der Wert " Δv^* " ist ein Maß für die Verbleibzeit.

	Δv^*
Idealer Durchfluß	0,000
Durchfluß des konzentrisch ringförmig umhüllten Kerns unter den gegebenen Bedingungen	0,052
Durchfluß der Kernflüssig- keit allein durch das Rohr	2,000

Patentansprüche

DR. ING. F. WÜSTHOFF
DR. K. V. FROHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90
SCHWEIZERSTRASSE 2
TELEFON (0811) 86 20 51
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTEKT PATENT MÜNCHEN

- 17 -

1A-42 990

P a t e n t a n s p r ü c h e

2332748

- ① Verfahren zur Durchführung einer kontinuierlichen Reaktion unter Durchsatz einer viskosen Masse durch einen rohrförmigen Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen der Reaktorwand und der viskosen Masse eine Schicht aus einer Flüssigkeit aufrecht erhält, welche eine geringere Viskosität als die viskose Masse aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lineargeschwindigkeit weniger als 5 cm/sek beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge des Reaktorrohres zwischen 1 m und 25 m liegt.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des Reaktorrohres zwischen 0,1 m und 1 m liegt.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die viskose Masse ein Polymerisationsgemisch ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisationsgemisch aus einem Elastomer, Polystyrol und Styrol besteht.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen der

309882/1202

- 18 -

Viskosität der viskosen Masse und derjenigen der niedriger viskosen Flüssigkeit mindestens gleich 10 ist.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schicht aus Flüssigkeit mit niedrigerer Viskosität als die viskose Masse 0,1 bis 1 % des Durchmessers der viskosen Masse beträgt.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die niedrig viskose Flüssigkeit die gleiche oder im wesentlichen die gleiche spezifische Dichte wie die viskose Masse hat.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in einem vertikal angeordneten Reaktor der viskosen Masse ein fließbares Medium mit niedrigem spezifischem Gewicht zugefügt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Medium ein Gas ist, das gegenüber der Reaktion und den Reaktionsprodukten inert ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem vertikal angeordneten Reaktor die niedrig viskose Flüssigkeit mit einer höheren Lineargeschwindigkeit als die viskose Masse von unten nach oben durch den Reaktor fließen läßt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem horizontal angeordneten Reaktor mindestens eine der Trennflächen zwischen Rohrwand und niedrig viskoser Flüssigkeit oder zwischen niedrig viskoser Flüssigkeit und viskoser Masse wellenförmig abgestaltet ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Trennfläche zwischen der niedrig viskosen Flüssigkeit und der viskosen Masse ein wellenförmiges Muster erzeugt, indem man die Zufuhr an niedrig viskoser Flüssigkeit zu dem Reaktor periodisch fluktuieren läßt.
15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man der Trennfläche zwischen niedrig viskoser Flüssigkeit und viskoser Masse ein wellenförmiges Muster verleiht, indem man in den Reaktor an einer oder mehreren Stellen, wo die niedrig viskose Flüssigkeit durch die viskose Masse aufgrund ihrer Differenz im spezifischen Gewicht von der Rohrwand abgedrängt wird, niedrig viskose Flüssigkeit einführt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die eingeführte Flüssigkeit aus dem Reaktor an der entgegengesetzten Seite abgezogen wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem horizontal angeordneten Reaktor der viskosen Masse eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu der Längsachse des Reaktorrohres erteilt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schicht aus Flüssigkeit mit niedriger Viskosität als die viskose Masse in einem horizontal angeordneten Reaktor dadurch aufrechterhält, daß man die viskose Masse in einer rotierenden Bewegung in einer Richtung senkrecht zur Längsachse des Reaktors hält.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß die rotierende Bewegung mit Hilfe einer rotierenden Stange bewirkt wird, die im Reaktorrohr zentral oder im wesentlichen zentral angeordnet ist.

20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Schicht aus viskoser Flüssigkeit mit Hilfe eines an der Innenseite des Rohres vorgesehenen spiralförmig verlaufenden Elementes in eine Richtung getrieben wird, welche mit der Längsachse des Rohres nicht übereinstimmt.

21. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, g e k e n n z e i c h n e t durch einen rohrförmigen Reaktor, der versehen ist mit Einrichtungen zur Durchleitung einer reagierenden viskosen Masse und zur Aufrechterhaltung einer Schicht aus Flüssigkeit, die eine niedrigere Viskosität hat als die viskose Masse zwischen der Wand des Reaktors und der viskosen Masse.

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, g e k e n n z e i c h n e t durch Einrichtungen, mit deren Hilfe man der Trennfläche zwischen der Rohrwand und der niedrig viskosen Flüssigkeit und/oder zwischen der niedrig viskosen Flüssigkeit und der viskosen Masse ein Wellenmuster verleihen kann.

23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, g e k e n n - z e i c h n e t durch eine Pumpeinrichtung, die verbunden ist mit der Wand des Reaktorrohres und mit deren Hilfe man Flüssigkeit von einer Seite des Rohres abziehen und sie der anderen Seite zuführen kann.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das Reaktorrohr mit einer

zentral oder im wesentlichen zentral angeordneten Stange ausgerüstet ist, die in Rotation versetzt werden kann.

25. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt des Rohres in Längsrichtung des Rohres periodisch weiter und enger wird.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktorrohr an seiner Innenseite mit einem spiralförmig verlaufenden Element versehen ist.